

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-95172

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)10月11日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/19				
G 0 9 F 9/37		7610-5G		

請求項の数 1 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-308914	(71) 出願人	999999999 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	昭和63年(1988)12月8日	(72) 発明者	澤井 尚志 神奈川県厚木市棚沢221番地 旭化成工業 株式会社内
(65) 公開番号	特開平2-156228	(72) 発明者	相澤 益男 東京都杉並区天沼2丁目19-14
(43) 公開日	平成2年(1990)6月15日	(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外1名)
		審査官	向後 晋一
		(56) 参考文献	特開 昭61-149925 (J P, A) 特開 昭61-149926 (J P, A) 特開 昭62-35326 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表示側における表示部が透光性である一対の基板と、両基板の間に收容された電解液と、電気化学的に電解液中のpH及び(又は)イオン濃度を変化させることのできる導電性膜を、少なくとも一方の電極上に設けてなる一対の電極と、この導電性膜に固定あるいは近接させて、前記PH及び(又は)イオン濃度の変化によって膨潤・収縮する高分子ゲルを設けてなる、表示装置。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、pH及び(又は)イオン濃度などの変化により膨潤・収縮する高分子ゲルを表示材として使用した、ディスプレイなどに利用される非発光型の良画質の表示装置に関する。

特に、本発明は、電極上に設けた導電性高分子膜のドーピング・脱ドーピング反応に伴うpH及び(又は)イオン濃度等の変化によって高分子ゲルの膨潤・収縮現象を利用した非発光型表示装置に関する。

〔従来の技術〕

高分子ゲルが温度、溶媒組成(例えば電解液)、イオン強度、電場等によって、膨潤・収縮といった可逆的な体積相転移現象を起こし、このような現象を表示装置、光学素子、センサー等に応用できることは、「日経サイエンス」第3巻第80頁1981年発行等により知られている。表示装置等として応用する場合に、温度あるいは電場によって体積相転移を生じさせて色相、明暗等を変化させる方法が、特開昭61-149923号公報、特開昭61-149926号公報等に述べられている。然しながら、このような温度、電場等の物理的手段によ

る方法を用いると、高分子ゲルの劣化が著しくて、実用性に乏しい。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、従来公知の高分子ゲルの膨潤・収縮現象を利用し、その膨潤・収縮させる新しい方法として導電性高分子のドーピング・脱ドーピング反応を適用することにより、非発光型で視野角の広い良画質の表示装置を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどに代表される導電性高分子が、電位の変化に対応して電気化学的にドーピング・脱ドーピング反応を行える点に着目し、この反応に基づく電解液中のイオンの取り込み、放出と、高分子ゲルの膨潤・収縮現象とを結合させて、pH又はイオン濃度の変化によって高分子ゲルが可逆的に膨潤・収縮する仕組みを表示装置に適用して、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は；少なくとも表示側における表示部が透光性である一対の基板と、両基板の間に収容された電解液と、電気化学的に電解液中のpH及び（又は）イオン濃度を変化させることのできる導電性膜を、少なくとも一方の電極上に設けてなる一対の電極と、この導電性膜に固定あるいは近接させて、前記pH及び（又は）イオン濃度の変化によって膨潤・収縮する高分子ゲルを設けてなる、表示装置である。

本発明に用いられる導電性材料としては、電子供与体または受容体のドーブによって導電性を有するものであり、電圧の印加など電極への電気信号に応じて、電解液中で可逆的な酸化・還元反応を生じ、電解液中の解離した電解液のイオンをドーブ、（脱ドーブ）することのできるものを云う。例えば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどの導電性高分子や酸化タングステン等の無機化合物が挙げられる。特に、導電性高分子を用いた場合には、膜状体にするによりその使用範囲が広くなり、しかも電解重合など膜合成及びその面積制御が容易であり、さらに大面積化が可能であるという利点がある。

すなわち、このような導電性高分子を、白金等の電極表面に電解重合などにより被覆させたものを第1電極（作電極）として用い、これを第2電極（対電極）とともに電解液中に浸しておくと、電極に電気信号に応じて電圧を印加すると、導電性高分子が酸化されて、電解液中の解離したイオンが導電性高分子中にドーブされる。このように電圧印加の大小に応じて導電性高分子のドーブ量が調整でき、電解液のpHあるいはイオン濃度が自由に制御できる。

ところで、この場合、導電性高分子（膜）に固定してあるいは近接させて、イオンなどの変化によって膨潤・収縮できる高分子ゲルを設けておくと、電位の変化に応じて上述のpHあるいはイオン濃度の変化が生じ、これによ

り高分子ゲルが可逆的に膨潤・収縮し、この際の光学的な大きな差異を表示装置のディスプレイに応用したものである。

本発明における、膨潤・収縮が可能な高分子ゲルとしては、電場、温度、イオン強度、溶媒組成等の変化により、液体を吸収して膨潤し、また液体を吐き出して収縮する液体吸収性ポリマーであり、これには、通常液体吸収性高分子として周知のアクリル化合物や架橋性モノマーなどをグラフト重合したポリエーテル、ポリビニルアルコール、セルロース、デンプン、ポリアクリル酸系材料を挙げうるが、特にアクリルアミド誘導体を主成分とし、イオン解離モノマー及び（又は）架橋性モノマーを重合させた架橋性モノマー、メタクリル酸メチルとアクリル酸との共重合体、ポリアクリル酸塩などが好ましく使用しうる。

本発明に使用する電解液としては、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、過塩素酸リチウム、塩化アンモニウムなどの電解質を、水、メタノール、プロピレンカーボネート、ピロリドン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド等の高分子ゲル内に入り込み得る有機溶媒又はこれらの混合溶媒に、溶解した液が使用しうる。第1電極としては、ステンレススチール、白金、金、ニッケルなどの金属の他、酸化すずなどの膜、またはそれらの金属蒸着膜を被覆したガラスなどの導電性材料が用いられるが、使用する電解液に耐腐食性を示す白金、金が好ましく使用できる。第1電極上に導電性膜を形成するには、導電性高分子を用いる電解重合によるのが密着性、膜厚の調節、膜面積のコントロールなどの点から好ましいが、他に蒸着又は、圧着法も利用しうる。

第2電極には、第1電極と同様の材料で構成させることができるが、一般には、カーボン、グラファイト、ステンレススチール、酸化すず膜被覆ガラスなどの導電性基材から構成されていて、第1の電極の対（向）電極として作用する。

導電性膜に固定又は近接して高分子ゲルを設けるには、このゲルは画素の配列に対応して配置されるのが好ましく、画素空間内に1個のゲルの占有に限らず、複数の微小なゲルを存在させるのが好ましく、導電膜上に化学的又は物理的方法により固定させるか、あるいは、画素空間内の電解液中に分散させうる。

次に、図示例に従って、本発明を具体的に説明する。

〔実施例〕

第1～2図は、本発明の表示装置を構成するマトリックス状に並んだ多数の画素の1つの断面を示し、第1図は、高分子ゲルが収縮状態の場合を、第2図は膨潤状態の場合を夫々示す、例示的略図である。絶縁基板1および隣接画素との仕切り2に囲まれたセルの絶縁基板1底面に白金からなる第1電極5があり、外部から電圧信号がかけられるよう接続されている。

第1電極上に、NaCl電解質とピロール水溶液で電解重合

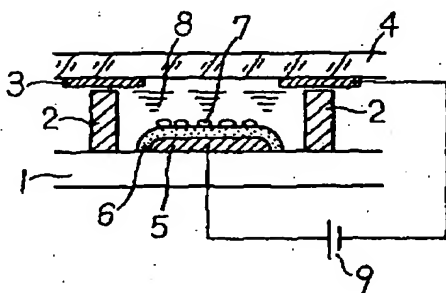
したポリピロールの導電性高分子膜6が被覆されている。導電性膜6の上に1つ又は複数のメタクリル酸メチルとアクリル酸との共重合体ゲルなどの高分子ゲル7が固着あるいは近接して設けられている。

セル内には色素を含む塩化カルシウムの水溶液の電解液8が満たされている。セルにはAg・AgClの如き第2電極3、更にその外側に透明板4によって密封されている。外部電圧信号9は、第2電極3と第1電極5との間に印加される。導電性膜側（第1電極5）に正電圧（+0.6V程度）をかけると、ポリピロールの導電性膜がOH⁻およびCl⁻イオンをドーピングすることにより、近傍のpHおよびCa²⁺イオン濃度に変化して高分子ゲル7は収縮する。

逆に第2図に示すように、導電性膜側に負電圧（-0.6V程度）をかけると、OH⁻およびCl⁻イオンが導電性膜5から脱ドーピングされ、高分子ゲル7'の浸透圧平衡がくずれ、膨潤する。このように、個々の画素を構成するセル内の高分子ゲルの収縮・膨潤を電気信号によって可逆的に行うことができる。高分子ゲルの収縮時、膨潤時の体積比は数十倍にも及び、この差は光学的に明らかな差異を示し、視覚に捉えられる。

なお、本発明においては、上記のような光学的差異をさらに鮮明にするために、電解液8又は高分子ゲル7に色素又は色素を溶解又は分散させた着色液体を含ませることができる。

【第1図】



また、仕切り2は、第1,2電極間に設けられて、両者が互いに直接に接触しないように、ポリプロピレン、セルロース等の絶縁材から構成される。

【発明の効果】

本発明は、高分子ゲルの膨潤・収縮を応用した表示装置において、pHあるいはイオン濃度により膨潤・収縮を生じさせる具体的方法を開発した点で有用であり、高分子ゲルの劣化を招くことなく、非発光型、良画質の表示装置を提供する効果がある。

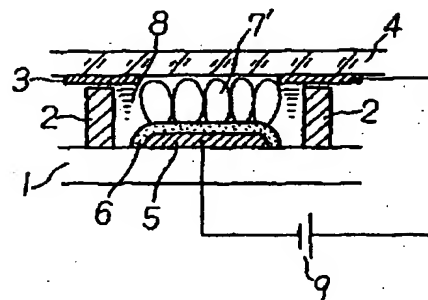
【図面の簡単な説明】

第1～2図は、本発明の表示装置を構成するマトリックス状に並んだ多数の画素の1つの断面を示すものである。

第1図は、高分子ゲルが収縮状態の場合を、第2図は膨潤状態を夫々示している。

- 1……絶縁基板
- 2……仕切り
- 3……第2（対）電極
- 4……透明基板
- 5……第1（作用）電極
- 6……導電性膜
- 7……高分子ゲル（収縮状態）
- 7'……高分子ゲル（膨潤状態）
- 8……電解液
- 9……外部電圧信号（印加）

【第2図】



Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.07-95172

Publication Date: October 11, 1995

Application No.: 63-308914

Application Date: December 8, 1988

TITLE: DISPLAY DEVICE

Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

Abstract

PURPOSE: To make display of a nonluminous type with wide visual field angles and good image quality by applying the doping/dedoping reaction of conductive high polymers.

CONSTITUTION: A pair of substrates 1, 4 which have light transmittability in the display part on at least the display side and an electrolyte 8 housed between the two substrates 1 and 4 are provided. A pair of electrodes 3, 5 formed by providing a conductive film 6 which can electrochemically change the pH and(or) ion concn. in the electrolyte on at least one electrode 5 and the phase transferable high-polymer gels 7, 7' fixed to the conductive film 6 or disposed in proximity thereto are provided. The doping quantity of the conductive high polymers can be adjusted according to the magnitude of the impressed voltage and the pH or ion concn. of the electrolyte can be controlled freely if the 1st electrode (working electrode) 5 is kept immersed together with the 2nd electrode (counter electrode) 3 in the electrolyte 8. The display of the non luminous type having the good image quality is obtd. in this way without deteriorating the high-polymer gels 7, 7'.

